

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-161973

出 願 人

Applicant(s):

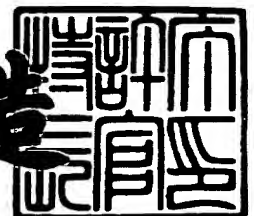
昭和電工株式会社



2001年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3037817

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H120094

【あて先】 特許庁長官

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6 8 5 0 昭和電工株式会社大町事業所内

 【氏名】 増子 努

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6 8 5 0 昭和電工株式会社大町事業所内

 【氏名】 南波 洋一

【特許出願人】

 【識別番号】 000002004

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100094237

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

 【氏名又は名称】 矢口 平

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010227

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9702281

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性微細炭素粉

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一次粒径 1 0 0 n m 以下で X 線結晶子面間隔 C_0 が 0 . 6 7 3 0 n m 以下の炭素粉。

【請求項 2】 炭素粉がカーボンブラックである請求項 1 記載の炭素粉。

【請求項 3】 圧力 2 M P a の加圧状態のときに 0 . 1 $\Omega \cdot c m$ 以下の体積比抵抗を示すことを 特徴とする請求項 1 又は 2 記載の炭素粉。

【請求項 4】 ホウ素を 0 . 1 ~ 5 質量 % 含有する請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の炭素粉。

【請求項 5】 カーボンブラックに炭化ホウ素 (B_4C) をホウ素量で 0 . 5 ~ 7 質量 % 添加し、非酸化性雰囲気中で 2 5 0 0 $^{\circ}C$ 以上で熱処理することを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の炭素粉の製造方法。

【請求項 6】 カーボンブラックがオイルファーンエスブラック、アセチレンブラックである請求項 5 記載の炭素粉の製造方法。

【請求項 7】 白金又は白金合金と触媒担持用として請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の炭素粉とを主原料として用いた固体高分子型燃料電池用触媒。

【請求項 8】 請求項 7 記載の触媒をアノード触媒層及び／又はカソード触媒層として使用した固体高分子型燃料電池セル。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電材料として特に L i 電池、電気二重層コンデンサ、燃料電池等の各種電池用途に好適な微細な炭素粉及びそれを原料に使用した燃料電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、L i 電池、電気二重層コンデンサ、燃料電池等に炭素粉末材料が多々使用されるようになっている。その中でも、カーボンブラックに代表される微細な

炭素粉は従来の導電性付与材（例えば樹脂への添加）、摺動材に加えて、これら電池の電極材料、もしくは添加剤、触媒担持用担体として広く使用されている。

例えば、Li電池においては、例えば負極の主材で黒鉛粉の粒子間の導電性を維持する為の添加材に使用されている。あるいは、燃料電池においては、白金を担持した状態でカーボン基材に塗布され、アノード極、カソード極等への電極触媒として使用されている。また、電気二重層コンデンサにおいては、電極の主材である活性炭粉の粒子間の導電性維持のための添加材として使用されている。これらは、通常のコークス等の粉碎による μm オーダーの炭素粉より小さい、いわゆるサブミクロンオーダーの炭素粉であり、その微粉であることがそれより大きい数～数十 μm の粒子の粒子間の導電性を向上させる導電材として有用であるために使用されている。

【0003】

このような微細な炭素粉末として具備すべき要件は、電極としての導電性が良いこと、また電池においては、炭素質部材が酸に腐食されにくいこと等の電氣的、化学的な特性であり、通常の黒鉛粉なみの特性が求められている。

【0004】

カーボンブラックは、これら特性をある程度具備した材料として、広範囲に使用されている。一般に通常のコークスを原料とした炭素では、耐食性を上げるために、例えば高温加熱により黒鉛化することで化学的に安定化し、耐食性を改良しようとする試みがなされてきている。しかしながらカーボンブラックに関しては、難黒鉛性材料であり、単なる加熱による黒鉛化は、難しかった。

このため、例えば特開昭62-246813号では、カーボンブラックにホウ酸を添加しスラリーとし、1000～2000℃の温度にて加熱することにより、黒鉛化を示す指標としての炭素結晶の d_{002} が3.41 Å (0.341 nm)まで低下し黒鉛化したことを示している。しかし、本発明者らの研究によると、 d_{002} はカーボンブラックでは3.40 Å以下には下がらず、完全な黒鉛としての理論値3.354 Åよりもはるかに大きな値であった。また単に、黒鉛化のための加熱だけでは、導電性はかならずしも求められるほどの向上をしなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、化学的耐食性をあげ、かつ導電性も向上させるため、結晶性にすぐれた黒鉛化した微細炭素粉を得ようとするもので、従来黒鉛化しにくいとされていたカーボンブラックを用いて、X線面間隔 C_0 値（すなわち d_{002} の2倍値）が0.680nm未満（すなわち d_{002} が3.40Å未満）の黒鉛化したサブミクロンの微細粉末を得、これを更に燃料電池用触媒原料として使用し高性能の燃料電池を得ようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため本発明者らが鋭意検討した結果、

- (1) 一次粒径100nm以下でX線結晶子面間隔 C_0 が0.6730nm以下の炭素粉。
- (2) カーボンブラックである(1)記載の炭素粉。
- (3) 圧力2MPaの加圧状態のときに $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積比抵抗を示すことを特徴とする(1)又は(2)記載の炭素粉。
- (4) ホウ素を0.1～5質量%含有する(1)～(3)いずれかに記載の炭素粉。
- (5) カーボンブラックに炭化ホウ素(B_4C)をホウ素量で0.5～7質量%添加し、非酸化性雰囲気中で2500℃以上で熱処理することを特徴とする(1)～(4)いずれか記載の炭素粉の製造方法。
- (6) カーボンブラックがオイルファーネスブラック、アセチレンブラックである(5)記載の炭素粉の製造方法。
- (7) 白金又は白金合金と触媒担持用として(1)～(4)のいずれか記載の炭素粉とを主原料として用いた固体高分子型燃料電池用触媒。
- (8) (7)に記載の触媒をアノード触媒層及び／又はカソード触媒層として使用した固体高分子型燃料電池セル。

にて本発明の課題を解決した。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明の炭素粉を得るのに用いる原料は、カーボンブラックと呼ばれる無定型炭素質からなるサブミクロンの微粒子である。このカーボンブラックの製法としては、クレオソート油等の芳香族炭化水素油を不完全燃焼させたオイルファーンブラック（商品名：ケッチェンブラック、バルカン等）、アセチレンを完全燃焼し熱分解したアセチレンブラック（商品名：デンカブラック等）、天然ガスを完全燃焼させて得られるサーマルブラック、天然ガスを不完全燃焼させて得られるチャンネルブラック等があるが、いずれも使用できる。しかし、オイルファーンブラック、アセチレンブラックを用いることが好ましい。この理由は、カーボンブラックの導電材としての性能を決定する1つの重要な因子として、ストラクチャーと呼ばれる一次粒子の連鎖（凝集構造）がある。これは、カーボンブラックの構造が一般的に、微球状の一次粒子が集まり不規則な鎖状に枝分かれした凝集構造であり、この一次粒子の個数が多く、つながりが枝分かれして複雑なもの（ハイストラクチャー状態）のもの程、導電性付与効果が高い。

オイルファーンブラック、アセチレンファーンブラックは、このハイストラクチャー状態のものが得られ易いため好適である。

【0008】

本発明の炭素粉を得る一つの方法は、このカーボンブラックを炭化ホウ素（ B_4C ）と混合し、高温加熱する。

炭化ホウ素は、粒径 $40\mu m$ 以下に粉碎しカーボンブラックと混合する。炭化ホウ素の平均粒径としては、 $20\mu m$ 以下が好ましい。これより大きいと添加効果が小さくなり、歩留まりも悪くなり、生産性が落ちる。

粉碎は、市販の一般的な衝撃タイプの粉碎機（例えばローラーミル、ボールミル、パルペライザー等）が使用できる。なお、炭化ホウ素は、粉碎しにくいのでカーボンブラックとの混合前に、事前に粉碎しておくことが好ましい。

【0009】

炭化ホウ素の添加量は、ホウ素換算値で0.5～7質量%の範囲が適当である。この範囲より少ないと黒鉛化が進行しにくく、7質量%を超え添加してもそれ以上の黒鉛化は進行せず効果は見られない。この範囲で添加されたホウ素は、結

果的に炭素粉中に 0.1～5 質量%存在することで上記黒鉛化の効果が現れる。

【0010】

炭化ホウ素とカーボンブラックの混合方法は、特に特殊な機械を使用することなく均一に混ざるよう注意すればどのような方法でもよい。

【0011】

カーボンブラックと炭化ホウ素の混合物は、黒鉛性の容器に入れアルゴン等の不活性ガスを流した非酸化性雰囲気にて熱処理するのが好ましい。熱処理温度は、2500℃以上が必要である。この温度以下では、黒鉛化が進まず、本発明による C_0 値が 0.6730 nm 以下の黒鉛質の微細炭素粉は得られない。

【0012】

黒鉛化のための熱処理炉は、炭素粉粒体を発熱に利用したいわゆるアチソン炉、あるいは高周波炉、固体黒鉛発熱体を用いた炉等、所望の温度で非酸化性雰囲気にて処理できるものであれば使用可能である。非酸化性雰囲気は、被黒鉛化物をカーボン粉に埋める、もしくは炉内を窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気に置換することによって得ることが出来る。

【0013】

加熱は、全体の被加熱物が所定温度に達した後は、特に一定時間保持する必要はない。その後、同じ様に非酸化性雰囲気にて放冷し、軽く攪拌することにより解砕する。

本発明では、ホウ素の原料として炭化ホウ素を使用するが、一般に入手し易いホウ酸を混合し熱処理したものでは、黒鉛化による C_0 値低下が見られない。

【0014】

本発明の上記方法により通常は難黒鉛性と言われ黒鉛化しにくいカーボンブラックを黒鉛化することができる。本発明による微細炭素粉は、炭素の黒鉛化度を示す指数として一般に用いられている X 線による測定 of C_0 結晶子面間隔値 (d_{002} の 2 倍数) が 0.6730 nm 以下になり黒鉛化が進んでいることを示している。通常のサブミクロン炭素の粉末としては、従来に見られない低い黒鉛化指数である。本発明の微細炭素粉は、その原料としてのカーボンブラックの一次粒子径約数 nm～100 nm の炭素が一部凝集したものであることから、黒鉛化後も

この一次粒子径のものがそのまま凝集されたものである。

【 0 0 1 5 】

凝集粒は、熱処理後の解砕が行われれても、その平均粒径、分布は熱処理前とほとんど変わらないと考えられる。

一次粒径は、TEM（透過電顕）観察により直接計測することもできる。しかし、ほぼカーボンブラックの製造規格により粒径分布が決まっている。本発明では一次粒径 1 0 0 n m 以下のものが好適に使用され、黒鉛化されたものもこの範囲にある。

凝集粒の粒径については、一次粒が枝分かれした凝集形態を示しているので正確には測定できないが、本発明のものでは、例えば遠心沈降法で測れば平均粒径で 1 μ m 未満のサブミクロン粒子であると考えられる。

【 0 0 1 6 】

本発明による微細炭素粉は、炭化ホウ素とともに黒鉛化熱処理することにより通常の未熱処理品、あるいは炭化ホウ素を添加しない熱処理のみのものと比較し黒鉛化が進んでいるとともに導電性が向上する。

導電性を測定するには、以下のような方法による。

試料の微粉末を図 1 のような樹脂性の容器に詰め上方及び下方から圧縮ロッドにより加圧し、一定圧のもとで電流を流し、その粉末途中に設置された電圧測定端子間の電圧を読み、容器断面積、電圧端子間距離から比抵抗値を計算する。なお、この比抵抗値は加圧条件により変化し、低加圧の時は高抵抗を示す。加圧を増すに従いある加圧値以上では、加圧条件にかかわらずほぼ一定値となる。本発明では、一般的な電池の電極にかかる圧力として 2 M P a の時の、体積比抵抗値を比較の対象とした。

【 0 0 1 7 】

本発明で使用した体積比抵抗の測定セルは、図 1 に示すように被測定粉体に電流を流すための銅板製の電流端子 3 を備えた平面積 $(1 \times 4) \text{ cm}^2$ の深さが 1 0 c m の樹脂製セル 4 であり、途中に電圧測定用端子 1 をもっている。これに、粉体の押し込みのための圧縮ロッド 2 を組合せる。セルに一定量の粉体を入れ、上部から圧縮ロッド 2 に圧力をかけ粉体を圧縮していく。

そして、圧力を測定しながら、順次電流 0.1 A を流し、2 MP a の時点で容器底部から差し込まれた 2 つの電圧測定用端子 1 の 2.0 c m 間の電圧 (E) V を読み、以下の式から抵抗値 (R) $\Omega \cdot \text{c m}$ を計算する。

$$R = (E / 0.1) \times D (\text{c m}^2) / 2 (\text{c m}) \quad (\Omega \cdot \text{c m})$$

ここで、D は粉体の電流方向の断面積 (深さ \times 幅) = 10 d である。

【0018】

本発明による微細炭素粉は、2 MP a の加圧条件にて上記測定方法により、体積比抵抗が 0.1 $\Omega \cdot \text{c m}$ 以下を示す。特に炭化ホウ素とともに熱処理を行い、ホウ素量で 0.1 ~ 5 質量% のホウ素を含有するものが導電性の向上には好ましい。

これを固体高分子型燃料電池の電極用触媒として使用するには、粉状の白金又は白金合金とこの微細炭素粉を混合したものを主原料とし電極を構成すればよい。

【0019】

固体高分子型燃料電池の単セルの断面構造を図 2 に示す。中央に適度な水分を含むイオン交換膜 14 とそれを挟んでアノード触媒層 13 とカソード触媒層 15 とが電極を構成している。アノード触媒層 13、カソード触媒層 15 は通常いずれも、白金あるいは白金合金を担持したカーボン粉末をペースト状にしてシートに塗布したものが用いられるようになっている。このカーボン粉末に本発明の炭素粉が適用できる。

【0020】

アノード触媒層 13、カソード触媒層 15 各々の外側には、反応時に発生する水およびガスを通過させるための導電性の多孔質アノードガス拡散シート 12、多孔質カソードガス拡散シート 16 が設置され、最も外側にカーボン製の溝付セパレータ板 11 にて反応ガス流路が設けられ単セルが構成される。この単セルを、多層重ね電池を構成するものである。

本発明の炭素粉をこの触媒の原料として用いることにより、従来の市販のカーボンブラックを原料として同様に用いた場合と比べ導電性ととも化学安定性、発電効率 (単位体積あたりの発電量) が向上し、耐久性の向上も見られる。

【 0 0 2 1 】

【実施例】

以下、実施例に従って説明する。

原料のカーボンブラックとして、ファーンズブラック（昭和キャボット製：商品名 N 3 3 0、N 1 1 0。 キャボット製：商品名 バルカン X C - 7 2。ライオン製：商品名 ケッチェンブラック E C - 6 0 0 J D。）及びアセチレンブラック（電化製：商品名 デンカブラック。）を使用した。

【 0 0 2 2 】

カーボンブラックと事前に粉碎した平均粒径約 $20\ \mu\text{m}$ の炭化ホウ素粉末を V ホソカワミクロン（株）製ラボミキサーを用いて乾式で混合した。これを実施例用の試料とした。

比較の意味で、ホウ酸とカーボンブラックを 70°C の温水で混合してスラリーを作製し、その後 130°C で乾燥して重量測定を行いホウ酸添加量を求め比較試料とした。

【 0 0 2 3 】

熱処理は、試料を黒鉛の箱に入れアチソン炉中に埋めこみ所定温度で 5 分間保持した。表 1 に実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 7 の実験条件を示す。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

各試料作成条件

	原料カーボン ブラック	熱処理温度 ℃	炭化ホウ素添加量 (杓素量換算%)	ホウ酸添加量 (杓素量換算%)
実施例 1	N330	2830	0.5	0
実施例 2	バルカン XC-72	2780	3.0	0
実施例 3	N110	2910	7.0	0
実施例 4	N330	3020	4.0	0
実施例 5	EC-600JD	2990	4.0	0
実施例 6	デソカブラック	2650	4.0	0
比較例 1	N330	2180	7.0	0
比較例 2	バルカン XC-72	2970	0	0
比較例 3	N110	2690	0	6.3
比較例 4	N330	3010	0	5.7
比較例 5	EC-600JD	3010	0	0
比較例 6	EC-600JD	3000	0	4.3
比較例 7	デソカブラック	2890	0	4.8

【0025】

熱処理後は、常温まで非酸化性雰囲気中で冷却し、前述のラボミキサーで解砕した。

【0026】

その後、X線回折により C_0 値を測定するとともに、前記の測定セルにより、2 MPaでの電圧降下から体積比抵抗値を計算した。なお、この時の炭素粉中のホウ素(B)も分析した。

その結果を表2に示す。なお、参考として市販品の5種類のカーボンブラックの測定データも合わせて示す。

【0027】

【表 2】

各試料の C_0 測定値、圧密抵抗測定値

	B 含有量 質量%	C_0 値 (nm)	圧密抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)
実施例 1	0.3	0.6719	72
実施例 2	1.9	0.6719	60
実施例 3	4.3	0.6715	74
実施例 4	2.0	0.6710	52
実施例 5	2.1	0.6711	37
実施例 6	3.0	0.6719	50
比較例 1	6.9	0.6890	176
比較例 2	—	0.6875	120
比較例 3	1.5	0.6823	138
比較例 4	1.4	0.6805	117
比較例 5	—	0.6861	87
比較例 6	0.9	0.6807	72
比較例 7	1.2	0.6819	122
N110	—	測定不能 (ヒーク無)	221
N330	—	測定不能 (ヒーク無)	238
パムン XC-72	—	測定不能 (ヒーク無)	158
EC600JD	—	測定不能 (ヒーク無)	119
デンカブラック	—	0.6980	144

【0028】

次にデンカブラックを使用して B 入り熱処理品サンプル（実施例 6）と B 無添加未熱処理品の通常市販品サンプル（比較例 8 用試料とする）を触媒担持用を使用し固体高分子型燃料電池の単セル評価を行った。

【0029】

上記 2 サンプルを用いて以下のような触媒層を形成し、図 2 に示すような固体高分子型燃料電池の単セルを作成し、電池特性の評価を行った。

白金を 30 質量%担持したカーボンブラックサンプル粉末 1.5 g とイオン交換樹脂（商品名：ナフィオン。デュポン社製）の 5% 溶液の濃縮液 10 g と蒸留水 5 g をボールミルにて 30 分間混合してペーストを得た。このペーストを 30 質量%の撥水性樹脂ポリテトラフルオロエチレンで処理したカーボンシート（昭和電工製、商品名：STシート）から成るガス拡散層へ塗布した後、60℃で 10 分間乾燥し、130℃、200 N/cm²で 1 分間加熱して、白金 1 mg/

cm^2 担持した触媒層を形成したガス拡散電極を作成した。

【0030】

上記電極（アノード触媒層 13 / 多孔質アノードガス拡散シート 12、カソード触媒層 15 / 多孔質カソードガス拡散シート 16）、及び縦 250 mm × 250 mm × 厚み 8 mm の溝付セパレータ板 11、イオン交換膜（デュポン社製。商品名：ナフィオン）14 を図 2 のように挟んで対向させて固体高分子型燃料電池の単セルを構成した。

この単セルで燃料ガスを水素、酸化ガスを空気として、 $10\text{N}/\text{cm}^2$ の加圧で運転したときの最高出力値から固体高分子型燃料電池の電池特性を評価した。

また、耐久性の評価として、出力 $0.3\text{W}/\text{cm}^2$ で 4000 時間連続運転したときの出力の保持率（運転開始時の出力に対する 4000 時間運転時の出力の割合）をみた。

カーボンブラックと B 含有量及びそれを使用した触媒を使用しての単セルの電池特性（最高出力、保持率）の結果を表 3 に示す。

【表 3】

単セルでの電池性能の比較

使用カーボンブラック製造条件			単セルの特性	
使用サンプル 粉末	B 添加量 質量%	熱処理条件 ℃	最高出力 W/cm^2	耐久性能 %
実施例 6	4.0	2650	0.31	84
比較例 8	0	なし	0.13	75

【発明の効果】

本発明によりこれまでに無かった黒鉛化の進んだサブミクロンの炭素粉が得られ、黒鉛結晶化による化学的安定性、導電性の向上による電池用材料として有効であり、これを固体高分子型燃料電池の触媒として使用したものは、従来より発電特性、耐久性が向上する。

【0031】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 a : 本発明の炭素粉の体積比抵抗測定用セルの縦断面略図である。

b : 本発明の炭素粉の体積比抵抗測定用セルの平面略図である。

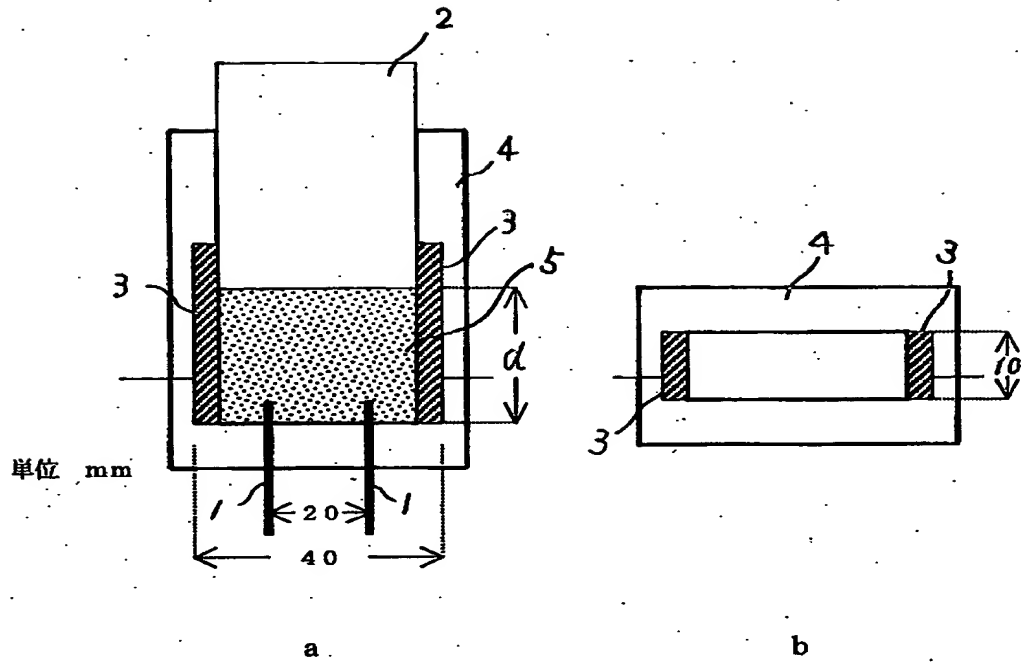
【図 2】 本発明による複合粉を触媒層に使用した固体高分子型燃料電池の単セルの基本構成を示す断面図である。

【符号の説明】

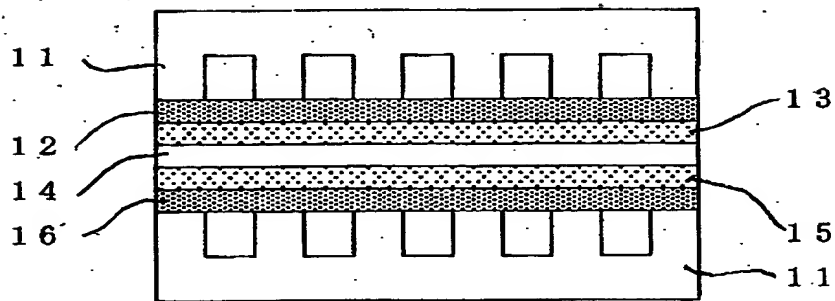
- 1 電圧測定用端子
- 2 圧縮ロッド
- 3 電流端子
- 4 セル
- 5 測定物質（炭素粉）
- 1 1 溝付セパレーター板
- 1 2 多孔質アノードガス拡散シート
- 1 3 アノード触媒層
- 1 4 イオン交換膜
- 1 5 カソード触媒層
- 1 6 多孔質カソードガス拡散シート

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電材料、特に燃料電池に代表される各種電池用に好適な黒鉛化された微細なサブミクロンの炭素粉を得る。またこれを燃料電池の電極としての白金等の触媒担持用により高性能の燃料電池を得る。

【解決手段】 カーボンブラックを炭化ホウ素と混合し、非酸化性雰囲気にて 2 5 0 0 ℃ 以上で熱処理することにより、結晶面間隔 C_0 が 0 . 6 7 3 0 n m 以下の炭素粉が得られ、これと白金又は白金合金を主原料とした触媒電極を用いた固体高分子型燃料電池は発電効率、耐久性が向上する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-161973
受付番号	50000674030
書類名	特許願
担当官	風戸 勝利 9083
作成日	平成 12 年 6 月 2 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 5月31日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100094237
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株 式会社内
【氏名又は名称】	矢口 平

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [00'0002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社